

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/00, C08L 69/00, C08J 7/04, B32B 27/18 // (C08K 5/00, 5:3475, 5:103, 5:103)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05205
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04356 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1998 (14.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 32 090.2 25. Juli 1997 (25.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDERS, Siegfried [DE/DE]; Humperdinckstrasse 3, D-51147 Köln (DE). LÖWER, Hartmut [DE/DE]; Bengerpfad 12 c, D-47802 Krefeld (DE). NISING, Wolfgang [DE/DE]; Mainstrasse 4, D-53757 Sankt Augustin (DE). HAESE, Wilfried [DE/DE]; Osenauer Strasse 32, D-51519 Odenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYCARBONATE MOULDING COMPOUNDS AND THEIR USE AS LAYERS IN COEXTRUDED SHEETS			
(54) Bezeichnung: POLYCARBONATFORMMASSEN UND IHRE VERWENDUNG ALS BESCHICHTUNGEN IN COEX- TRUDIERTEN PLATTEN			
(57) Abstract The invention relates to polycarbonate moulding compounds containing UV-absorbers and two types of mould-release agents, to the production of said polycarbonate moulding compounds, and to their use as layers in coextruded sheets.			
(57) Zusammenfassung Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polycarbonatformmassen enthaltend UV-Absorber und zwei Arten von Entformungsmitteln, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Beschichtungen im coextrudierten Platten.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polycarbonatformmassen und ihre Verwendung als Beschichtungen in coextrudierten Platten

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formmassen enthaltend

5

- a) thermoplastische aromatische Polycarbonate
mit einem Gewichtsmittelmolekulargewicht \bar{M}_w (gemessen in bekannter Weise) von 27 000 bis 40 000, vorzugsweise von 30 000 bis 36 000 und insbesondere von 32 000 bis 36 000,

10

- b) einen UV-Absorber, der ein Molekulargewicht von 370, vorzugsweise von 500, und größer, vorzugsweise von 500 bis 3 000 hat, in Mengen von 3,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, und

15

- c) 2 Arten von Entformungsmitteln bestehend aus

- c.1) Glycerinmonofettsäureestern in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat und

20

- c.2) (Teil)Estern von vier- bis sechswertigen Alkoholen, in Mengen von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat,

die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Gewichtsverhältnis von c.1) zu c.2) zwischen 1/25 und 1/2 und vorzugsweise zwischen 4/25 und 10/25 liegt.

25

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen sind insbesondere geeignet als Beschichtungen für Polycarbonatplatten, die vorzugsweise nach dem Verfahren der Coextrusion hergestellt werden.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen als UV-Absorber-haltige Deckschicht, vorzugsweise als Außenschicht in coextrudierten Polycarbonatplatten.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Schichtstoffen aus thermoplastischen Polycarbonaten durch die bekannte Methode der Coextrusion, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man für die Außenschicht der Schichtstoffe die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen einsetzt.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Schichtstoffe aus thermoplastischen aromatischen Polycarbonaten.

Die EP-A-0 320 632 (Le A 25 600) beschreibt coextrudierte Platten aus
15 UV-Absorber-haltigen Polycarbonaten mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,31 (gemessen bei 25°C in 0,5 %iger Lösung in Dichlormethan), was einem \bar{M}_w (Gewichtsmittelmolekulargewicht) von etwa 31 000 entspricht (Seite 10, Beispiel). Die UV-Absorber haben ein $\bar{M}_n > 500$ und werden besonders bevorzugt in Mengen von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt (Seite 2, Zeile 38). Gleitmittel und/oder
20 Entformungsmittel können zugesetzt werden (Seite 9, Zeile 43).

Derartige Platten können nun noch optimiert werden bezüglich der Querwelligkeit der Oberfläche der Platten, dem Ausdampfverhalten des UV-Absorbers aus der Polycarbonatschmelze, besonders bei der Coextrusion unter Anlegung von Vakuum, das
25 für die Herstellung von Hohlkammerplatten notwendig ist, und bezüglich des Polycarbonatabriebs, der beim Erkalten der coextrudierten Polycarbonatplatte durch den Kalibrator des Extruders verursacht werden kann.

Das vermehrte Ausdampfen des UV-Absorbers aus der Polycarbonatschmelze führt
30 zur Verschmutzung des Kalibrators und schließlich zur Bildung von weißen Flecken an den Oberflächen der Platten. Der Polycarbonatabrieb führt zu pulverigen Ablagerungen auf den coextrudierten Polycarbonatplatten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, das Coextrusionsverfahren gemäß EP 0 320 632 sicherer zu machen, damit auch bei längeren Arbeitsabläufen, insbesondere bei kontinuierlicher Fahrweise, die gute Qualität der Oberflächen der coextrudierten Polycarbonatplatten behalten und sogar noch verbessert werden kann. Dies wird erfindungsgemäß durch den Zusatz der speziellen Esterkombination erreicht.

EP-B-0 213 413 beschreibt zwar den Einsatz von Esterkombinationen (Seite 6, Zeilen 25 bis 37) zu Polycarbonaten, die Menge an UV-Absorber beträgt aber nur 0,1 bis 0,7 Gew.-% (Seite 6, Zeile 42); darüberhinaus haben die dort genannten UV-Absorber ein M_n von <500 (Seite 6, Zeilen 43 bis 45). Das Molekulargewicht des Polycarbonats liegt zwischen 13 000 und 18 000 (Seite 2, Zeilen 11 und 12). Die Herstellung von Platten aus diesen Polycarbonaten erfolgt nicht durch Extrusion oder Coextrusion (Seite 6, Zeile 64 bis Seite 7, Zeile 2). Somit gibt die Lehre von EP 0 213 413 keinen Hinweis zur Lösung der gestellten Aufgabe.

Die japanische Offenlegungsschrift Hei-2-225 558 beschreibt die Herstellung von Polycarbonatplatten durch Extrusion und hat das Ziel, Platten mit extrem guten Oberflächen herzustellen (s. Einleitung von Hei). Das eingesetzte Polycarbonat hat ein \bar{M}_w von beispielsweise 27 700 (Beispiele von Hei). Um Platten mit guten Oberflächen zu erhalten, werden gemäß Hei Teilester von mehrwertigen Alkoholen zugesetzt (s. Anspruch von Hei). Als Teilester werden beispielsweise Glycerinmonostearat und Pentaerythritmonopalmitat genannt. Es können auch Estergemische eingesetzt werden. Glycerinmonostearat und Mischungen mit Glycerinmonostearat als Hauptkomponente sind bevorzugt. UV-Absorber in Mengen von 0,1 bis 0,7 Gew.-% können gemäß Hei den Polycarbonaten zugesetzt werden, wobei UV-Absorber mit $M_n >500$ nicht erwähnt sind. Hei-2-225 558 lehrt allerdings nicht den UV-Schutz durch Beschichtungen und erwähnt auch nicht die Coextrusion.

Unsere Vergleichsversuche zeigen aber, daß es auf das konträre Verhältnis der Ester ankommt (Vergleich D) und außerdem 0,7 Gew.-% UV-Absorber nicht ausreichen,

damit die Beschichtung einen ausreichenden Schutz gegen Bewitterung bietet (Vergleich E).

5 Gemäß EP-A-0 300 485, Beispiel 1, Seite 8, wird zwar als Entformungsmittel eine Mischung von 0,01 Teilen Glycerinmonostearat und 0,03 Teilen Pentaerythrittetra-
stearat dem Polycarbonat zur Extrusion zugesetzt. Die EP-A enthält jedoch keinen Hinweis auf den Zusatz von UV-Absorbern.

10 Aus unserer EP-A-0 649 724 (Le A 29 892) ist ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Kunststofftafeln auf verzweigten Polycarbonaten mit Molmassen \bar{M}_w von 27 000 bis 29 500 durch Coextrusion von einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht mit 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% an UV-Absorber bekannt. Die erhaltenen Kunststofftafeln haben exzellente Oberflächen.

15 Auf Seite 5, Zeile 9 der EP-A wird erwähnt, daß den verzweigten Polycarbonaten außer den UV-Absorbern auch noch die üblichen Entformungsmittel zugesetzt werden können.

20 Setzt man nun den verzweigten Polycarbonaten der EP-A-0 649 724 übliche Entformungsmittel zu, in der Hoffnung, Polycarbonatplatten mit guten Oberflächeneigenschaften auch oberhalb des für die Verarbeitung kritischen Molekulargewichts von 29 500 herstellen zu können, dann stellt man überraschend fest, daß sowohl Pentaerythrittetra-
stearat als auch Glycerinmonostearat als auch Mischungen dieser beiden mit Glycerinmonostearat als Hauptkomponente entweder bezüglich der
25 UV-Absorberablagerung oder bezüglich des Polycarbonatabriebs zu schlechten Oberflächen der coextrudierten Platten führen.

30 Lediglich das umgekehrte Verhältnis von Pentaerythrittetra-
stearat führt überraschenderweise zu coextrudierten Platten mit exzellenten Oberflächen auch oberhalb des in der EP-A-0 649 724 beanspruchten, kritischen Molekulargewichts von 29 500.

Gemäß EP-A-0 732 360 sind Polycarbonate mit einem Gehalt von zwei Sorten von Estern (Anspruch 1) bekannt. UV-Stabilisatoren können zugesetzt werden (Seite 3, Zeile 11). Art und Menge der UV-Stabilisatoren sind nicht beschrieben.

5 Thermoplastische, aromatische Polycarbonate für die UV-Absorber-haltige Deckschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate; die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

10 Ein Teil, bis zu 80 Mol-%, vorzugsweise von 20 Mol-%, bis zu 50 Mol-% der Carbonat-Gruppen in den erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonaten können durch aromatische Dicarbonsäureester-Gruppen ersetzt sein. Derartige Polycarbonate, die sowohl Säurereste der Kohlensäure als auch Säurereste von aromatischen Dicarbonsäuren in die Molekülkette eingebaut enthalten, sind, genau bezeichnet,
15 aromatische Polyester-carbonate. Sie sollen der Einfachheit halber in vorliegender Anmeldung unter dem Oberbegriff der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate subsummiert werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate erfolgt in
20 bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabrechern und gegebenenfalls Verzweigern, wobei zur Herstellung der Polyester-carbonate ein Teil der Kohlensäurederivate durch aromatische Dicarbonsäuren oder Derivate der Dicarbonsäuren ersetzt werden, und zwar je nach Maßgabe der in den aromatischen Polycarbonaten zu ersetzenden Carbonatstruktureinheiten durch aro-
25 matische Dicarbonsäureesterstruktureinheiten.

Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in Hunderten von Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielhaft sei hier nur auf "Schnell", Chemistry an Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Inter-
30 science Publishers, New York, London, Sydney 1964, auf D.C. PREVORSEK,

B.T. DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), auf D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne', BYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

10

Die thermoplastischen Polycarbonate einschließlich der thermoplastischen, aromatischen Polyester-carbonate haben mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w (ermittelt durch Messung der relativen Viskosität bei 25°C in CH₂Cl₂ und einer Konzentration von 0,5 g pro 100 ml CH₂Cl₂) von 27 000 bis 40 000, vorzugsweise von 30 000 bis 36 000 und insbesondere von 32 000 bis 36 000.

15

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

20

Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-

30

hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

- 5 Besonders bevorzugte Diphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.
- 10 Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-PS 3 028 635, 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 und 3 832 396, der französischen Patentschrift 1 561 518, in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers,
- 15 New York 1964" sowie in den japanischen Offenlegungsschriften 62039/1986, 62040/1986 und 105550/1986 beschrieben.

Im Falle der Homopolycarbonate wird nur ein Diphenol eingesetzt, im Falle der Copolycarbonate werden mehrere Diphenole eingesetzt.

20

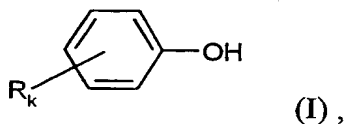
Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind Phenol selbst, Alkylphenole wie Kresole, p-tert.-Butylphenol, p-n-Octylphenol, p-iso-Octylphenol, p-n-Nonylphenol und p-iso-Nonylphenol, Halogenphenole wie p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, p-Bromphenol

25 und 2,4,6-Tribromphenol.

Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

30

Bevorzugte Kettenabbrecher sind die Phenole der Formel (I)



worin

5

R_k Wasserstoff oder ein verzweigter oder unverzweigter C₄- bis C₉-Alkylrest ist. Besonders bevorzugt sind solche Kettenabbrecher, worin R_k ein verzweigter oder unverzweigter C₈- und/oder C₉-Alkylrest ist.

10 Die Menge an einzusetzendem Kettenabbrecher ist dem Fachmann bekannt. Die Zugabe der Kettenabbrecher kann vor, während oder nach der Phosgenierung erfolgen.

15 Geeignete Verzweiger sind die in der Polycarbonatchemie bekannten tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenyl)-orthoterephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

20

25

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt 0,05 Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen wiederum auf Mole an jeweils eingesetzten Diphenolen.

5 Die Verzweiger können entweder mit den Diphenolen und den Kettenabbrechern in der wäßrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenierung zugegeben werden.

Alle diese Maßnahmen zur Herstellung der Polycarbonate sind dem Fachmann geläufig.

10 Für die Herstellung der Polyesterarbonate geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Orthophthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, tert.-Butylisophthalsäure, 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4-Benzophenondicarbonsäure, 3,4'-Benzophenondicarbonsäure, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 2,2-Bis-(4-carboxyphenyl)-propan,
15 Trimethyl-3-phenylindan-4,5'-dicarbonsäure.

Von den aromatischen Dicarbonsäuren werden besonders bevorzugt die Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure eingesetzt.

20 Derivate der Dicarbonsäuren sind die Dicarbonsäuredihalogenide und die Dicarbonsäuredialkylester, insbesondere die Dicarbonsäuredichloride und die Dicarbonsäuredimethylester.

25 Der Ersatz der Carbonatgruppen durch die aromatischen Dicarbonsäureestergruppen erfolgt im wesentlichen stöchiometrisch und auch quantitativ, so daß das molare Verhältnis der Reaktionspartner sich auch im fertigen Polyester碳酸at wiederfindet. Der Einbau der aromatischen Dicarbonsäureestergruppen kann sowohl statistisch als auch blockweise erfolgen.

Bevorzugte Herstellungsweisen der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate, einschließlich der Polyestercarbonate sind das bekannte Grenzflächenverfahren und das bekannte Schmelzumesterungsverfahren.

5 Im ersten Fall dienen als Säurederivate vorzugsweise Phosgen und gegebenenfalls Dicarbonsäuredichloride, im letzteren Fall vorzugsweise Diphenylcarbonat und gegebenenfalls Dicarbonsäurediester. Katalysatoren, Lösungsmittel, Aufarbeitung, Reaktionsbedingungen etc. für die Polycarbonatherstellung bzw. Polyestercarbonat-

10 herstellung sind in beiden Fällen hinreichend beschrieben und bekannt.

Glycerinmonofettsäureester sind solche des Glycerins mit gesättigten, aliphatischen C_{10} - C_{26} -Monocarbonsäure, vorzugsweise mit gesättigten, aliphatischen C_{14} - C_{22} -Monocarbonsäuren.

15 Als Glycerinmonofettsäureester sind sowohl die der primären OH-Funktion des Glycerins als auch die der sekundären OH-Funktion des Glycerins zu verstehen sowie Mischungen dieser beiden isomeren Verbindungsklassen.

20 Gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren mit 10 bis 26 C-Atomen sind beispielsweise Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure und Cerotinsäure.

25 Bevorzugte gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen sind beispielsweise Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure.

Besonders bevorzugt gesättigte, aliphatische Monocarbonsäuren sind Palmitinsäure, Stearinsäure und Behensäure.

30 Die gesättigten, aliphatischen C_{10} - C_{26} -Carbonsäuren und die erfindungsgemäß einzusetzenden Glycerinmonofettsäureester sind als solche entweder literaturbekannt oder

nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (s. beispielsweise Fieser und Fieser, Organische chemie GmbH, Weinheim, Bergstr. 1965, Kap. 30, Seite 1206 ff.). Beispiele für Glycerinmonofettsäureester sind die der besonders bevorzugten, vorstehend genannten Monocarbonsäuren.

5

(Teil)Ester von vier- bis sechswertigen Alkoholen sind ebenfalls solche der vier-, fünf- oder sechswertigen Alkohole mit gesättigten, aliphatischen C₁₀-C₂₆-Monocarbonsäuren, vorzugsweise mit gesättigten, aliphatischen C₁₄-C₂₂-Monocarbonsäuren und insbesondere den Palmitin-, Stearin- und Behensäure.

10

Die vollständig veresterten sind gegenüber den teilveresterten Alkoholen bevorzugt, ebenso die vierwertigen Alkohole gegenüber den fünfwertigen und den sechswertigen Alkoholen.

15

Geeignete, gesättigte aliphatische C₁₀-C₂₆-Monocarbonsäuren sind die vorstehend bereits aufgeführten; bevorzugte und besonders bevorzugte Carbonsäuren sind ebenfalls die bereits aufgeführten.

Vierwertige Alkohole sind beispielsweise Pentaerythrit und Mesoerythrit.

20

Fünfwertige Alkohole sind beispielsweise Arabit, Ribit und Xylit.

Sechswertige Alkohole sind beispielsweise Mannit, Glucit (Sorbit) und Dulcit.

25

Die Ester der vier- bis sechswertigen Alkohole und der gesättigten, aliphatischen Monocarbonsäuren sind als solche entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

30

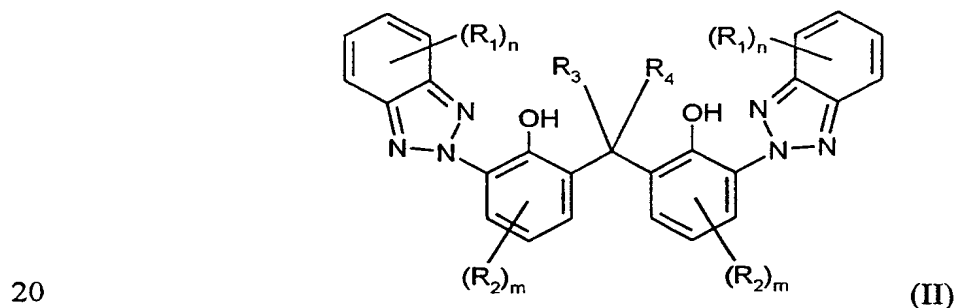
Erfindungsgemäß zu verwendende Ester sind beispielsweise Pentaerythrit-tetrastearat, Pentaerythrit-tetrapalmitat, Pentaerythrit-tetramyristat, Pentaerythrit-tetralaurat, Mesoerythrit-tetralaurat, Mesoerythrit-tetrastearat, Mesoerythrit-tetramyristat, Xylit-penta-stearat, Xylit-pentatridecansäureester, Xylit-penta-palmitat, Arabit-penta-

stearat, Arabit-penta-palmitat, Sorbit-hexa-stearat, Sorbit-hexa-pentadecansäureester, Sorbit-hexa-palmitat, Dulcit-hexa-monodecansäureester, Dulcit-hexa-palmitat, Mannit-hexa-stearat, Mannit-hexa-myristat und Mannit-hexa-laurat.

- 5 Erfindungsgemäß geeignete Teilester sind beispielsweise Pentaerythrit-di-stearat, Pentaerythrit-tri-stearat, Pentaerythrit-mono, di- und tri-palmitat, Mesoerythrit-tri-laurat, Xylit-di-, tri- und tetra-stearat, Xylit-di-, tri- und tetra-tridecansäureester, Sorbit-tri, tetra- und penta-stearat und Sorbit-tri, tetra- und penta-mono-decansäureester. Es können auch Gemische, insbesondere statistische Gemische der
- 10 erfindungsgemäß geeigneten Teilester eingesetzt werden. (Siehe dazu US-PS 4 131 575 (Le A 16 284-US-(IP))).

- Geeignete UV-Absorber sind solche Verbindungen, die auf Grund ihres Absorptionsvermögens unterhalb von 400 nm in der Lage sind, Polycarbonat wirksam vor
- 15 UV-Licht zu schützen und ein Molekulargewicht von mehr als 370, vorzugsweise von 500 g/mol und größer besitzen.

Geeignete UV-Absorber sind insbesondere solche der Formel (II)



worin

- 25 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und H, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{13} -Aralkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, $-OR^5$ oder $-(CO)-O-R^5$ bedeuten, mit $R^5 = H$, oder C_1 - C_4 -Alkyl,

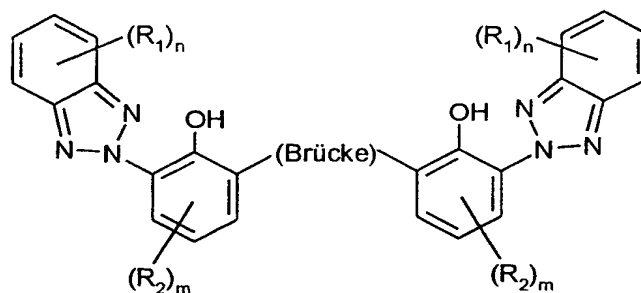
R^3 und R^4 ebenfalls gleich oder verschieden sind und H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten,

5 m 1, 2 oder 3 ist und

n 1, 2, 3 oder 4 ist,

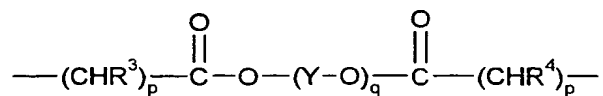
sowie solche der Formel (III)

10



(III),

worin die Brücke



15

bedeutet,

R^1 , R^2 , m und n die für Formel (II) genannte Bedeutung haben,

20

worin außerdem

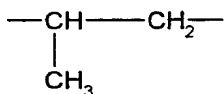
p eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist,

q eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

25

- 14 -

Y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, oder



ist und

5 R^3 und R^4 die für Formel (II) genannte Bedeutung haben.

Ein weiterer geeigneter UV-Absorber ist beispielsweise Tivunin 840 der Ciba AG. Weitere geeignete UV-Absorber sind solche, die substituierte Triazine darstellen,

10 wie z.B. das 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, welches von der Firma Cytec unter dem Namen CYASORB UV-1164 vertrieben wird (Molgewicht 510),

beziehungsweise das 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-Phenol, welches von Ciba unter dem Namen Tinuvin 1577 vermarktet wird (Molgewicht 383).

Besonders bevorzugt ist als UV-Absorber 2,2-Methylenbis-(4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-6-(2H-benztriazol-2-yl)phenol), welches z.B. unter dem Handelsnamen Tinuvin 360 von der Ciba AG vertrieben wird oder als Mark LA 31 im Handel ist.

20 Die Einarbeitung der UV-Absorber in die Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise durch Vermischen von Polycarbonatgranulat mit dem UV-Absorber(n) und anschließende Extrusion oder durch Vermischen der Lösungen der Polycarbonate in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise in CH_2Cl_2 , mit Lösungen der UV-Absorber in den gleichen oder verschiedenen Lösungsmitteln, beispielsweise in Aceton, und anschließende Ausdampfung der Lösungsmittel in bekannter Weise.

25

Die Einarbeitung der Entformungsmittel kann in gleicher Weise erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man entweder in bekannter Weise das Polycarbonatgranulat mit dem UV-Absorber und den beiden Entformungsmitteln vermischt und anschließend extrudiert oder in bekannter Weise
5 Lösungen der Polycarbonate in organischen Lösungsmitteln mit Lösungen des UV-Absorbers und der beiden Entformungsmittel in den gleichen oder verschiedenen Lösungsmitteln vermischt und das oder die Lösungsmittel in bekannter Weise ausdampft.

10 Weiterhin können die für Polycarbonate bekannten Stabilisatoren wie Phosphine, Phosphite oder Si-haltige Stabilisatoren zugesetzt werden. Außerdem ist der Zusatz von Flammenschutzmitteln, Pigmenten, Farbmitteln, fein zerteilten Mineralien und anderen Zuschlagsstoffen möglich. Der Zusatz kann vor, zusammen, mit oder nach dem erfindungsgemäßen Zusatz der UV-Absorber und der Entformungsmittel
15 erfolgen.

Die UV-Absorber-haltige Deckschicht aus den erfindungsgemäßen Polycarbonaten hat eine Dicke von 10 µm bis 100 µm.

20 Polycarbonatplatten, die erfindungsgemäß beschichtet werden, sind sowohl Massivplatten, vorzugsweise von einer Dicke von 0,5 mm bis 15 mm, und Hohlkammerplatten oder Stegdoppelplatten, vorzugsweise einer Dicke von 4 mm bis 40 mm.

Derartige Platten aus Polycarbonat sind in Literatur und Praxis bekannt; sie können
25 aus linearen oder verzweigten thermoplastischen Polycarbonaten bestehen, deren Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Messung der rel. Viskosität in CH_2Cl_2 bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g in 100 ml CH_2Cl_2) zwischen 27 000 und 40 000, vorzugsweise zwischen 30 000 und 36 000 und insbesondere zwischen 32 000 und 36 000 liegen. Ansonsten kann auf die Ausführungen zu den
30 linearen und verzweigten Polycarbonaten für die UV-Absorber-haltige Deckschicht verwiesen werden, wobei die Dosierung der Kettenabbrecher zur Einstellung der entsprechenden Molekulargewichte dem Fachmann geläufig ist.

Die Polycarbonatplatten, die erfindungsgemäß beschichtet werden, können natürlich auch eine Basismenge an UV-Stabilisatoren enthalten, also beispielsweise 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polycarbonatplatte ohne Beschichtung.

5

Weiterhin können die Polycarbonatplatten, die erfindungsgemäß beschichtet werden, auch die für thermoplastische Polycarbonate üblichen anderen Additive enthalten.

10

Die Einarbeitung der UV-Absorber und der üblichen anderen Additive in die Polycarbonatplatten erfolgt beispielsweise in das entsprechende Polycarbonatgranulat in bekannter Weise, ehe dieses zu den Polycarbonatplatten verarbeitet wird.

Die Coextrusion als solche ist literaturbekannt (s. beispielsweise EP 110 221 und EP 110 238). Im vorliegenden Fall wird vorzugsweise wie folgt verfahren:

15

An einem Coextrusionsadapter sind Extruder zur Erzeugung der Kernschicht und Deckschicht(en) angeschlossen. Der Adapter ist so konstruiert, daß die die Deckschichten formenden Schmelzen als dünne Schicht haftend auf die Schmelze der Kernschicht aufgebracht wird.

20

Der so erzeugte, mehrschichtige Schmelzestrang wird dann in der anschließend angeschlossenen Düse in die gewünschte Form (Steg- oder Massivplatte) gebracht. Anschließend wird in bekannter Weise mittels Kalandrierung (Massivplatte) oder Vakuumkalibrierung (Stegplatte) die Schmelze unter kontrollierten Bedingungen abgekühlt und anschließend abgelängt. Gegebenenfalls kann nach der Kalibrierung oder Kalandrierung ein Temperofen zur Eliminierung von Spannungen angebracht werden.

25

Anstelle des vor der Düse angebrachten Adapters kann auch die Düse selbst so ausgelegt sein, daß dort die Zusammenführung der Schmelze erfolgt.

30

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Schichtstoffe aus thermoplastischen Polycarbonaten sind überall dort einsetzbar, wo Formteile, insbesondere Platten aus thermoplastischen Polycarbonaten der Bewitterung ausgesetzt sind, also in Gewächshäusern, Bahnhofshallen, etc.

5

Die erfindungsgemäß erhältlichen Schichtstoffe können noch durch eine nachträgliche Oberflächenbearbeitung, z.B. durch Ausrüsten mit Kratzfestlacken oder durch Aufbringen von wasserspreitenden Schichten vergütet werden.

Beispiele

Die verwendeten Maschinen und Apparate zur Herstellung von mehrschichtigen Massiv- und Stegplatten werden im Folgenden beschrieben.

5

1. Einrichtung zur Herstellung von Stegplatten

1.1 Die Einrichtung besteht aus

- 10 - dem Hauptextruder mit einer Schnecke der Länge 33D und einem Durchmesser von 70 mm mit Entgasung
- dem Coexadapter (Feedblock-System)
- einem Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 25D und
- 15 - einem Durchmesser von 30 mm
- der speziellen Breitschlitzdüse mit 350 mm Breite
- dem Kalibrator
- der Rollenbahn
- der Abzugseinrichtung
- 20 - der Ablängvorrichtung (Säge)
- dem Ablagetisch

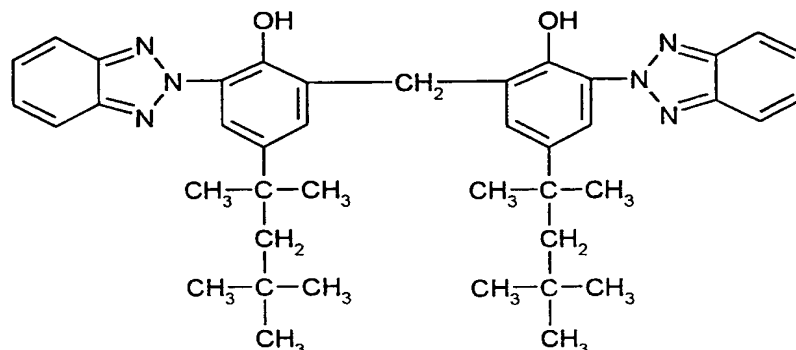
Das Polycarbonat-Granulat des Hauptmaterials wird dem Fülltrichter des Hauptextruders zugeführt, das UV-Coextrusionsmaterial dem des Coextruders. Im jeweiligen Plastifiziersystem Zylinder / Schnecke erfolgt das Aufschmelzen und Fördern des jeweiligen Materials. Beide Materialschmelzen werden im Coexadapter zusammengeführt und bilden nach Verlassen der Düse und Abkühlen im Kalibrator einen Verbund. Die weiteren Einrichtungen dienen dem Transport, Ablängen und Ablegen der extrudierten Platten.

30

Es wurden folgende Mischungen als UV-Coextrusionsmaterial eingesetzt:

Mischung A stellt ein mit 0,3 mol-% Isatinbiskresol verzweigtes Bisphenol-A-Polycarbonat mit \bar{M}_w 28 000 mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,28 dar, welches mit 0,23 Gew.-% Pentaerythrittrastearat und 7,0 Gew.-% des dimeren UV-Absorbers Tinuvin 360 bzw. Mark LA 31 der Formel (IIa)

5



versetzt wurde (Vergleich).

10

Mischung B entspricht Mischung A mit der Ausnahme, daß anstelle des Pentaerythrittrastearates 0,2 Gew.-% Glycerinmonostearat eingesetzt wurden (Vergleich).

15

Mischung C entspricht Mischung A mit dem Unterschied, daß die Menge an Pentaerythrittrastearat auf 0,2 Gew.-% reduziert wurde und zusätzlich 0,05 Gew.-% Glycerinmonostearat zugesetzt wurden (Erfindung).

20

Mischung D entspricht Mischung A mit dem Unterschied, daß die Menge an Pentaerythrittrastearat auf 0,05 Gew.-% reduziert wurde und zusätzlich 0,2 Gew.-% Glycerinmonostearat zugesetzt wurden (Vergleich).

25

Mischung E entspricht Mischung D mit dem Unterschied, daß die Menge an dimeren UV-Absorber Mark LA 31 beziehungsweise Tinuvin 360 nicht 7,0 Gew.-%, sondern 0,7 Gew.-% beträgt (Vergleich).

Als Polycarbonathauptmaterial wurde in allen Fällen das gleiche verzweigte Bisphenol-A-Polycarbonat eingesetzt mit \bar{M}_w 28.000.

Welligkeit: Die Welligkeit wurde visuell im schrägen Aufsicht beurteilt.

5

UV-Absorberablagerung: Bewertet wurde die Menge an UV-Absorber am Kalibratoreingang (Einlaufphase) nach 5 h Produktionszeit.

10

PC-Abrieb: Bewertet wurde die Menge an pulvrigen Ablagerung im Kalibrator nach einer Versuchslaufzeit von 5 Stunden.

Yellowness-Index: Der Yellowness-Index wurde an unbewitterten bzw. bewitterten Stegplatten nach DIN 6167 ermittelt. Die Bewitterung der Stegplatten erfolgte in einem Xenon-Weatherometer nach DIN 53 387.

15

Klebeeffekte: Die Klebeeffekte wurden beurteilt über die Intensität von Klebemarkierungen auf der Plattenoberfläche nach Verlassen des Glättkalanders.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

		Qualitätsmerkmale der PC-Platte			
	UV-Batch mit:	Wellig- keit	UV-Absorber- ablagerung	PC-Ab- rieb	Yellowness-index nach 2 000 h Xe-WOM
A _(V)	7 % Tinuvin 360 + 0,23 % PETS	stark	stark	gering	3
B _(V)	7 % Tinuvin 360 + 0,2 % GMS	gering	gering	stark	3
C _(E)	7 % Tinuvin 360 + 0,2 % PETS + 0,05 % GMS	gering	gering	gering	3
D _(V)	7 % Tinuvin 360 + 0,05 % PETS + 0,2 GMS	gering	gering	stark	3
E _(V)	0,7 % Tinuvin 360 + 0,05 % PETS + 0,2 GMS	gering	gering	stark	8

Bei der Mischung A ist die Gleitwirkung durch die Verwendung eines Entformungsmittels zwar prinzipiell zwischen Kunststoff und Metall im Kalibrator verbessert, jedoch mußte nach einer bestimmten Produktionszeit der Kalibrator von abgelagertem UV-Absorber gereinigt werden, da die Querwelligkeit der Stegplatte das zulässige Maß überschritt oder/und weil UV-Absorber-Ablagerungen auf der Plattenoberfläche auftrat.

Bei der Mischung B ergab sich als Negativeffekt erhöhte Friktion im Kalibrator, die sich zum einen in Geräuschentwicklung (hoher Pfeifton) und zum anderen in erhöhtem PC-Abrieb mit der Folge von pulverigen Ablagerungen auf der Platte äußerten. Diese Ablagerungen führen dann bei der nach dem Kalibrator angeschlossenen Temperung zum Anbacken und damit zu Qualitätsmängeln an der Plattenoberfläche.

Die Mischung C besaß ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten. Unzulässige Querwelligkeit und/oder UV-Absorber-Ablagerungen traten deutlich später auf. Störenden Abrieb auf der Platte (pulverförmiges PC) wurde nicht festgestellt. Es gelang, die Reinigungsintervalle im Vergleich zu den Versuchen A und B deutlich, d.h. bis auf das Doppelte bis Dreifache, zu verlängern.

2. Einrichtung zur Herstellung von coextrudierten Massivplatten

2.1 Die Einrichtung besteht aus

- dem Hauptextruder mit einer Schnecke der Länge 33D und einem Durchmesser von 75 mm mit Entgasung
- dem Coexadapter (Feedblock-System)
- einem Coextruder zum Aufbringen der Deckschicht mit einer Schnecke der Länge 25D und einem Durchmesser von 30 mm
- der Breitschlitzdüse mit 600 mm Breite
- dem Glättkalandar mit horizontaler Walzenanordnung, wobei die dritte Walze um 45° gegenüber der Horizontalen schwenkbar ist
- der Rollenbahn
- der Abzugseinrichtung
- der Ablängvorrichtung (Säge)
- dem Ablagetisch

Das Polycarbonathauptmaterial sowie die Polycarbonat-UV-Coextrusionsmaterialien A), B) und C) entsprechen dem der Stegplattenherstellung.

2.2 Durchführung

Das Polycarbonat-Granulat des Hauptmaterials wird dem Fülltrichter des Hauptextruders zugeführt, das UV-Coextrusionsmaterial dem des Coextruders. Im jeweiligen Plastifiziersystem Zylinder/Schnecke erfolgt das Aufschmelzen und Fördern des jeweiligen Materials. Beide Materialschmelzen werden im Coexadapter zusammengeführt und bilden nach Verlassen der Düse und Abkühlen auf dem Glättkalander einen Verbund. Dabei kann die UV-Coexschicht sowohl einseitig als auch auf beiden Seiten der Basisschicht aufgebracht werden. Die weiteren Einrichtungen dienen dem Transport, Ablängen und Ablegen der extrudierten Platten.

Bei der Herstellung von Plattendicken größer 1 mm gelangt die Schmelze aus der Düse kommend in den Spalt zwischen Walze 1 und 2 und erfährt dort eine Glättung und Abkühlung beidseitig an den Walzenoberflächen. Dazu ist es erforderlich, mit einem geringen Schmelzeüberschuß zu arbeiten, der sich im sogenannten Knet oder Wulst vor dem Walzenspalt befindet.

Bei herzustellenden Platten von <1 mm Dicke kann auch ohne Glättung im Walzenspalt gearbeitet werden (Chillrollverfahren).

Die folgende Tabelle zeigt die erreichten Ergebnisse bei der Herstellung von Massivplatten:

UV-Batch mit	Klebeeffekt der Masivplatte auf den Walzen
A)	stark
B)	stark
C)	gering

Bei Mischung A) oder B) ist zwar die Klebewirkung gegenüber einem UV-Batch ohne Gleit- und Entformungsmittel verringert, jedoch treten noch Oberflächenstörungen auf der Platte auf, die die Qualität beeinträchtigen.

Bei Mischung C) ist eine nochmals deutlich verringerte Klebeneigung festzustellen, so daß eine optimale Qualität erreicht wird.

5

10

Patentansprüche

1. Formmassen enthaltend
 - 5 a) thermoplastische aromatische Polycarbonate
mit einem Gewichtsmittelmolekulargewicht \bar{M}_w von 27 000 bis 40 000
und
 - 10 b) einen UV-Absorber, der ein Molekulargewicht von 370 und größer
hat, in Mengen von 3,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf Gewicht
Polycarbonat und
 - c) 2 Arten von Entformungsmitteln bestehend aus
 - 15 c.1) Glycerinmonofettsäureestern in Mengen von 0,01 bis
0,1 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, und
 - c.2) (Teil)Estern von vier- bis sechswertigen Alkoholen, in Mengen
von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat,
 - 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von c.1) zu c.2) zwi-
schen 1/25 und 1/2 liegt.
2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsver-
25 hältnis von c.1) zu c.2) zwischen 4/25 und 10/25 liegt.
3. Verfahren zur Herstellung der Formmassen des Anspruchs 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man entweder in bekannter Weise das Polycarbonatgranulat
mit dem UV-Absorber und den beiden Entformungsmitteln vermischt und an-
30 schließend extrudiert oder in bekannter Weise Lösungen der Polycarbonate in
organischen Lösungsmitteln mit Lösungen des UV-Absorbers und der beiden

Entformungsmittel in den gleichen oder verschiedenen Lösungsmitteln vermischt und das oder die Lösungsmittel in bekannter Weise ausdampft.

- 5 4. Verwendung der Formmassen des Anspruchs 1 als UV-Absorber-haltige Deckschicht.
- 5 5. Verwendung der Formmassen des Anspruchs 1 als Außenschicht in coextrudierten Polycarbonatplatten.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung von Schichtstoffen aus thermoplastischen Polycarbonaten durch die bekannte Methode der Coextrusion, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Außenschicht der Schichtstoffe die Formmassen des Anspruchs 1 einsetzt.
- 15 7. Schichtstoffe aus thermoplastischen Polycarbonaten erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 04356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/00 C08L69/00 C08J7/04 B32B27/18 //(C08K5/00,
5:3475,5:103,5:103)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 539 (C-0782), 28 November 1990 & JP 02 225558 A (TEIJIN CHEM LTD), 7 September 1990 cited in the application see abstract -& JP 02 225558 A (TEIJIN) see tables ---	1,3
A	EP 0 492 550 A (ENICHEM) 1 July 1992 see page 2 see page 3, line 28 - line 29 see page 3, line 58 - page 4, line 1 see page 6, line 38 see claims 1,15.22; examples 1,6-10 --- -/--	1,3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 1998

Date of mailing of the international search report

10/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 98/04356

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 27 29 485 A (GENERAL ELECTRIC) 5 January 1978 see claims 1,3,4 ----	1,3
A	EP 0 764 686 A (CIBA) 26 March 1997 see example 22 ----	1,6
A	EP 0 575 177 A (CANON) 22 December 1993 see claims 1,12,18; example 1 ----	1,6
A	EP 0 320 632 A (BAYER) 21 June 1989 cited in the application see examples -----	1,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP/04356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 492550 A	01-07-1992	IT 1246043 B	07-11-1994
		IT 1252071 B	29-05-1995
		AT 136319 T	15-04-1996
		CA 2058236 A	22-06-1992
		DE 69118498 D	09-05-1996
		DE 69118498 T	22-08-1996
		JP 5320472 A	03-12-1993
		US 5244954 A	14-09-1993
DE 2729485 A	05-01-1978	AU 505771 B	29-11-1979
		AU 2568777 A	07-12-1978
		BR 7704125 A	04-04-1978
		FR 2356698 A	27-01-1978
		GB 1567517 A	14-05-1980
		JP 1395642 C	24-08-1987
		JP 53013661 A	07-02-1978
		JP 61041939 B	18-09-1986
EP 764686 A	26-03-1997	NL 7707251 A,B,	04-01-1978
EP 575177 A	22-12-1993	US 5585422 A	17-12-1996
		JP 9110841 A	28-04-1997
EP 320632 A	21-06-1989	JP 6076356 A	18-03-1994
		US 5503888 A	02-04-1996
EP 320632 A	21-06-1989	DE 3739765 A	08-06-1989
		CA 1325703 A	04-01-1994
		DE 3875923 A	17-12-1992
		JP 1165419 A	29-06-1989
		JP 6041162 B	01-06-1994
		SU 1782211 A	15-12-1992
		US 5108835 A	28-04-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04356

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08K5/00 C08L69/00 C08J7/04 B32B27/18 //(C08K5/00, 5:3475,5:103,5:103)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 539 (C-0782), 28. November 1990 & JP 02 225558 A (TEIJIN CHEM LTD), 7. September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung -& JP 02 225558 A (TEIJIN) siehe Tabellen ---	1,3
A	EP 0 492 550 A (ENICHEM) 1. Juli 1992 siehe Seite 2 siehe Seite 3, Zeile 28 - Zeile 29 siehe Seite 3, Zeile 58 - Seite 4, Zeile 1 siehe Seite 6, Zeile 38 siehe Ansprüche 1,15,22; Beispiele 1,6-10 --- -/--	1,3
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. Dezember 1998		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10/12/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 90/04356

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 27 29 485 A (GENERAL ELECTRIC) 5. Januar 1978 siehe Ansprüche 1,3,4 ----	1,3
A	EP 0 764 686 A (CIBA) 26. März 1997 siehe Beispiel 22 ----	1,6
A	EP 0 575 177 A (CANON) 22. Dezember 1993 siehe Ansprüche 1,12,18; Beispiel 1 ----	1,6
A	EP 0 320 632 A (BAYER) 21. Juni 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele -----	1,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04356

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 492550 A	01-07-1992	IT 1246043 B	07-11-1994
		IT 1252071 B	29-05-1995
		AT 136319 T	15-04-1996
		CA 2058236 A	22-06-1992
		DE 69118498 D	09-05-1996
		DE 69118498 T	22-08-1996
		JP 5320472 A	03-12-1993
		US 5244954 A	14-09-1993
DE 2729485 A	05-01-1978	AU 505771 B	29-11-1979
		AU 2568777 A	07-12-1978
		BR 7704125 A	04-04-1978
		FR 2356698 A	27-01-1978
		GB 1567517 A	14-05-1980
		JP 1395642 C	24-08-1987
		JP 53013661 A	07-02-1978
		JP 61041939 B	18-09-1986
		NL 7707251 A,B,	04-01-1978
EP 764686 A	26-03-1997	US 5585422 A	17-12-1996
		JP 9110841 A	28-04-1997
EP 575177 A	22-12-1993	JP 6076356 A	18-03-1994
		US 5503888 A	02-04-1996
EP 320632 A	21-06-1989	DE 3739765 A	08-06-1989
		CA 1325703 A	04-01-1994
		DE 3875923 A	17-12-1992
		JP 1165419 A	29-06-1989
		JP 6041162 B	01-06-1994
		SU 1782211 A	15-12-1992
		US 5108835 A	28-04-1992